

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 09 B 25/00識別記号 ⑭日本分類  
23 A 0庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)7月10日  
6859—4H発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

## ⑯メチン染料

⑰特 願 昭53—150129

⑱出 願 昭53(1978)12月6日

優先権主張 ⑲1977年12月7日⑳西ドイツ  
(DE)㉑P2754403.2㉒発 明 者 ハンス・ユルゲン・デーゲン  
ドイツ連邦共和国6143ロルシュ  
・シラーシュトラッセ6  
同 フランツ・ファイヒトマイル  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・ムンデン

ハイマー・シュトラッセ158

㉓発 明 者 クラウス・グリヒトール  
ドイツ連邦共和国6702バート・  
デュルクハイム1ゼーバツヘル  
・シュトラッセ96アー㉔出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・カール  
ボツシューストラッセ38

㉕代 理 人 弁理士 小林正雄

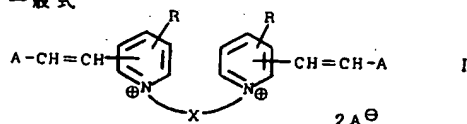
## 明 細 書

## 発 明 の 名 称

メチン染料

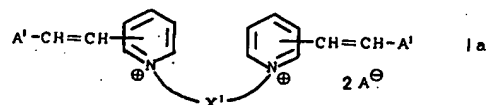
## 特 許 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式



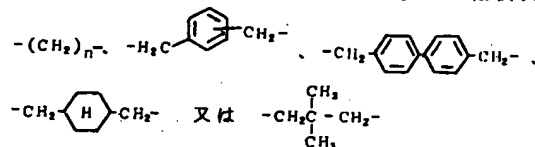
(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 $A^{\ominus}$ はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋原子を意味し、その際メチン基はα位又はβ位に結合している)で表わされるメチン染料。

## 2. 一般式



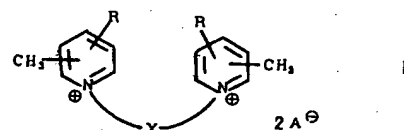
(式中A'は塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換されていてもよいN,N-ジ置換アミノフェニル基、イン

ドリル基又はカルバゾイル基、そしてX'は次式

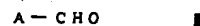


の残基を意味し、ここにnは2~10の数を意味し、 $A^{\ominus}$ は前記の意味を有する)で表わされる特許請求の範囲が1項に記載の染料。

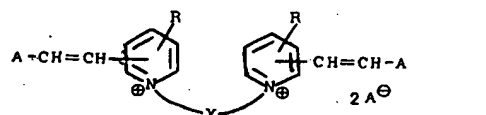
## 3. 一般式



で表わされる化合物を、一般式



(これらの式中の各記号は後記の意味を有する)で表わされるアルデヒド又はその誘導体と縮合させることを特徴とする、一般式

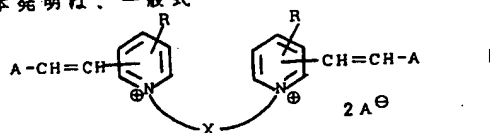


(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 $A^{\ominus}$ はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状員子を意味し、その際メチン基は $\alpha$ 位又は $\gamma$ 位に結合している)で表わされるメチン染料の製法。

4. 特許請求の範囲が1項に記載の化合物を紙又はアニオン性に変性された繊維の染色に使用する方法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 $A^{\ominus}$ はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状員子を意味し、その際メチン基は $\alpha$ 位又は $\gamma$ 位に結合している)で表わされる化

合物に関する。

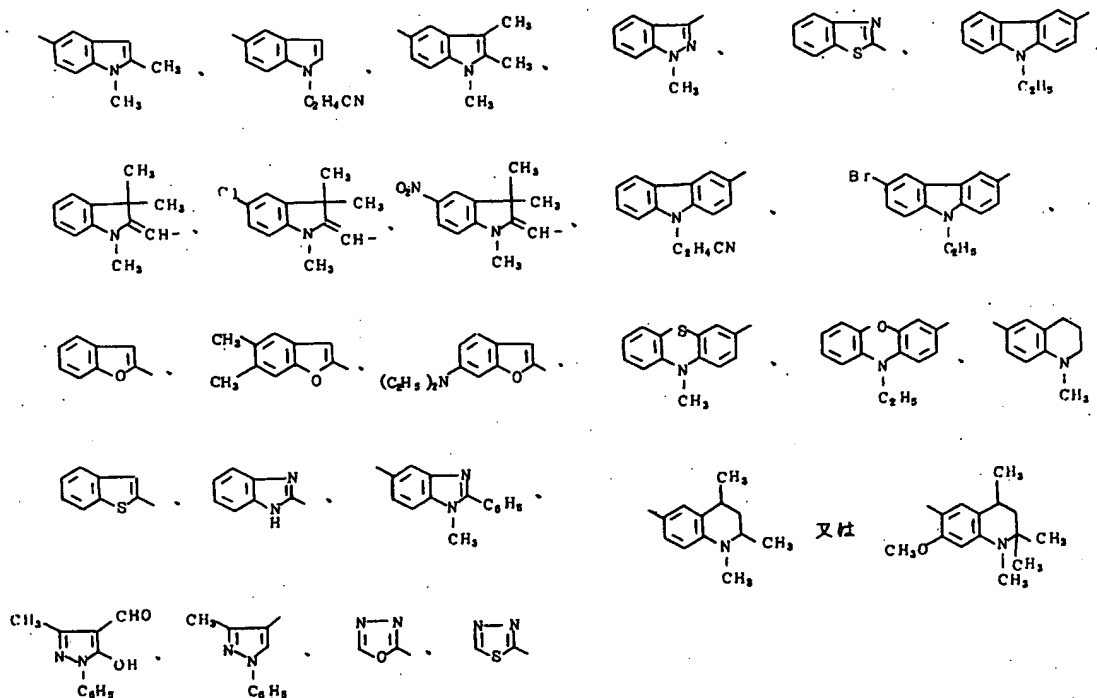
残基Aは、例えば下記のものである。場合に  
より弗素原子、塩素原子、臭素原子、シアン基、  
ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、  
場合によりN-置換されたカルバモイル基、アル  
キル基、アルコキシ基、アミノ基もしくは置  
換アミノ基により置換されたフェニル基、場合  
によりアルキル基、アルコキシ基、水酸基、カル  
ボキシ基もしくは置換アミノ基により置換  
されたナフチル基、ステリル基、フリル基、チ  
エニル基、ビリジル基、インドリル基、ベンゾ  
フリル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、  
オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル  
基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、  
ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、ベン  
ゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カル  
バゾリル基、フェノチアジニル基又はフェノキ  
サジニル基。

個々の残基Aは、例えば下記のものである。  
クロルフエニル基、ブロムフェニル基、シアン  
フェニル基、ニトロフェニル基、メトキシカル

ボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニ  
ル基、ヒドロキシフェニル基、アミノカルボ  
ニルフェニル基、ジメチルアミノカルボニル  
フェニル基、ジエチルアミノカルボニルフェ  
ニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル  
基、シクロヘキシルフェニル基、フェニル  
フェニル基、メトキシフェニル基、エトキ  
シフェニル基、ブトキシフェニル基、フェ  
ノキシフェニル基、アミノフェニル基、メ  
チルアミノフェニル基、エチルアミノフェ  
ニル基、ベンジルアミノフェニル基、ブチ  
ルアミノフェニル基、フェニルア  
ミノフェニル基、シアニエチルアミノフェ  
ニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジメ  
チルアミノクロルフエニル基、ジメチルア  
ミノメチルフェニル基、ジメチルアミノメ  
トキシフェニル基、ジメチルアミノニトロ  
フェニル基、ジメチルアミノカルボメトキ  
シフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、  
エトキシジエチルアミノフェニル基、ジ  
プロピルアミノフェニル基、ジ- $n$ -ブチル  
アミノフェニル基、ジベンジルアミノフェ  
ニル基、ジ- $\beta$ -シアニエチルアミノフェニル

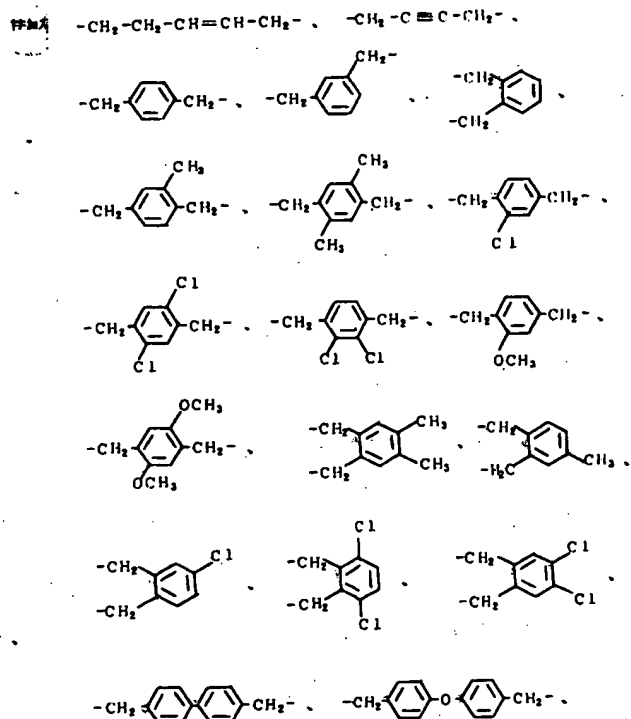
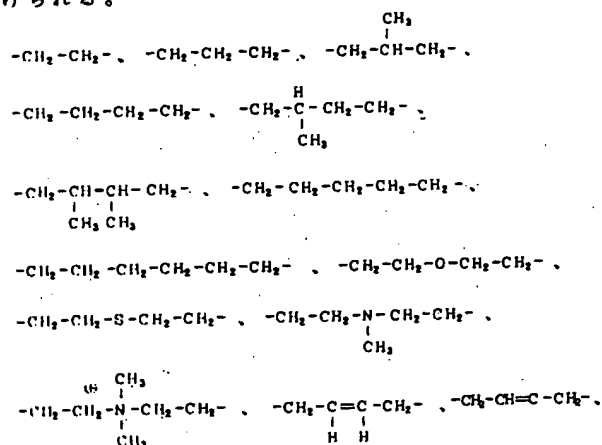
基、ジ- $\beta$ -メトキシエチルアミノフェニル基、  
N-メチル-N-エチルアミノフェニル基、N-  
ブチル-N-メチルアミノフェニル基、N-  
メチル-N-ベンジルアミノフェニル基、N-  
エチル-N-メトキシベンジルアミノフェニル  
基、N-シクロヘキシル-N-ベンジルアミ  
ノフェニル基、N- $\beta$ -シアニエチル-N-ベン  
ジルアミノフェニル基、N- $\beta$ -エトキシエ  
チル-N-ベンジルアミノフェニル基、N- $\beta$ -  
メトキシカルボニルエチル-N-ベンジルア  
ミノフェニル基、ジベンジルアミノクロル  
フェニル基、ジベンジルアミノメトキシ  
フェニル基、N-メチル-N- $\beta$ -シアニエチ  
ルアミノフェニル基、N-エチル-N- $\beta$ -  
シアニエチルアミノフェニル基、N-ブチ  
ル-N- $\beta$ -シアニエチルアミノフェニル基、  
N-メチル-N- $\beta$ -メトキシカルボニルエチ  
ルアミノフェニル基、N-メチル-N- $\beta$ -  
エトキシカルボニルエチルアミノフェニル  
基、N-メチル-N- $\beta$ -エトキシカルボニル  
エチルアミノフェニル基、N-メチル-N- $\beta$ -

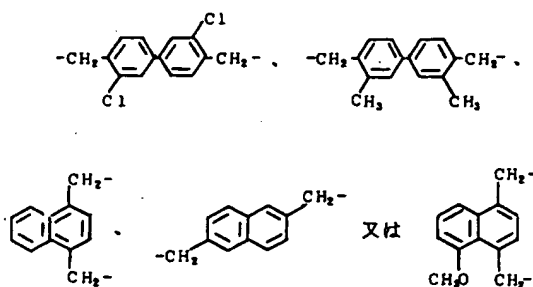




状  
 植分子 X としては、脂肪族残基ならびに芳香族残基及び異種原子を含有する残基が用いられ、例えば場合により酸素原子、基 -NH- もしくは硫黄原子により中断されたアルキレン基、場合により置換されたフェニレン基、ジフェニレン基もしくはナフチレン基又は場合により異種原子を含有する飽和のシクロアルキレン基があげられる。

X のためには個々には例えば下記のものがあげられる。

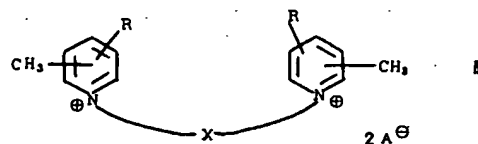




アニオン  $A^{\ominus}$  としては、例えば有機又は無機のもので、個々には例えば下記のものあげられる。弗化物、塩化物、臭化物、炭化物、過塩素酸塩、硫酸水素塩、硫酸塩、重硫酸塩、アミノ硫酸塩、硝酸塩、磷酸二水素塩、磷酸水素塩、磷酸塩、炭酸水素塩、炭酸塩、メト硫酸塩、エト硫酸塩、シアノ酸塩、チオシアノ酸塩、四塩素化亜鉛酸塩、硼酸塩、四弗化硼酸塩、酢酸塩、シアン酢酸塩、ヒドロキシ酢酸塩、クロル酢酸塩、アミノ酢酸塩、メチルアミノ酢酸塩、ジ-及びトリクロル酢酸塩、2-クロルプロピオン酸塩、2-ヒドロキシプロピオン酸塩、チオ酢酸塩、グリコール酸塩、チオグリコール酸塩、フ

エノキン酢酸塩、トリメチル酢酸塩、バレリアン酸塩、パルミチン酸塩、アクリル酸塩、修酸塩、マロン酸塩、クロトン酸塩、こはく酸塩、くえん酸塩、メチレンビスチオグリコール酸塩、エチレンビスイミノ酢酸塩、ニトリロトリ酢酸塩、フマル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、メチル安息香酸塩、クロル安息香酸塩、ジクロル安息香酸塩、オキシン安息香酸塩、アミノ安息香酸塩、テレフタル酸塩、インドリル酢酸塩、クロルベンゾールスルホン酸塩、ベンゾールスルホン酸塩、トルオールスルホン酸塩、ビフェニルスルホン酸塩及びクロルトルオールスルホン酸塩のアニオン。

式 I の化合物を製造するためには、一般式

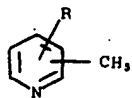


で表わされる化合物を、一般式

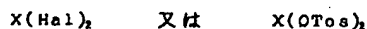


(これらの式中の各記号は前記の意味を有する)で表わされるアルデヒド又はその誘導体、例えばインモニウム塩と縮合させることができる。

式 II の化合物は、例えば一般式



(式中 R は前記の意味を有する)で表わされる化合物を、一般式



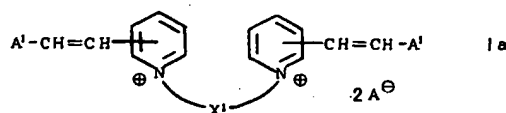
(式中 X は前記の意味を有し、Hal は塩素原子又は臭素原子、そして Tos はトリルスルホニル基を意味する)で表わされる化合物と反応させることにより得られる。

反応の詳細は実施例に記載される。

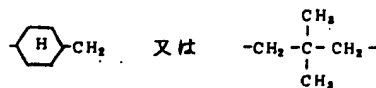
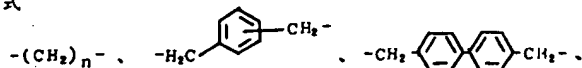
式 I の化合物は、紙又はアニオン性に変性された繊維の染色のために特に適している。紙には、普通の堅牢性を有する黄色ないし帯青赤色の染色が得られる。新規な重化された染料は、木質含有紙料及びさらし紙料への高い親和性に

より優れており、すなわち染料の大部分は紙に染着する。従つて新規化合物はその使用において特に環境親和性でかつ経済的である。

特に重要な化合物は、一般式

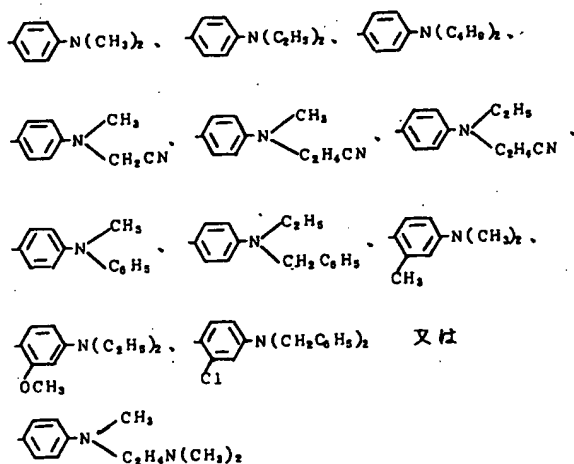


(式中 A' は場合により塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換された N,N-ジ置換アミノフェニル基、インドリル基又はカルバゾリル基、そして X' は次式



の残基を意味し、ここに n は 2 ~ 10 の数を意味し、A<sup>⊖</sup> は前記の意味を有する)で表わされるものである。

好ましいアミノフェニル基は、例えば次式の残基である。

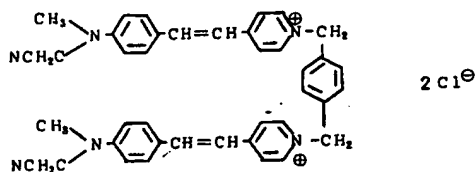


$n$  は好ましくは 3~6 の数であり、キシレン基の場合には  $p$ -化合物が重要である。

下記実施例中の部及び%は特に指示しない限り重量に関する。

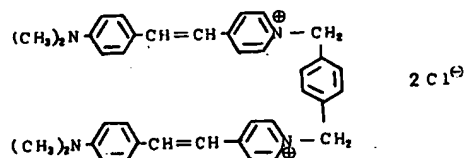
熱して還流させる。130℃で5分間煮沸したのち、四級塩の結晶化が始まる。15分間攪拌したのち冷却し、アセトン1ℓで希釈する。続いて吸引ろ過すると、水に易溶性の無色の生成物150部が得られる。塩素分析：計算値19.6%、実測値18.6%。

#### 実施例 2

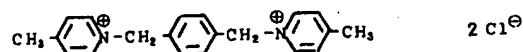


$N$ -メチル- $N$ -シアノメチル- $p$ -アミノベンズアルデヒド16.2部及び実施例1からの四級塩9部を、エタノールに加熱しながら溶解する。ピペリジン0.5部を加え、1時間還流加熱し、次いでアセトンで希釈し、析出した沈殿を吸引ろ過する。この染料は木質含有紙料及びさらし紙料を橙色色調に染色し、廃水はほとんど無色である。

#### 実施例 1



$p$ -ジメチルアミノベンズアルデヒド15部及び次式

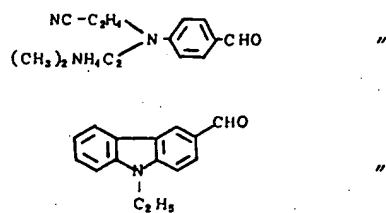
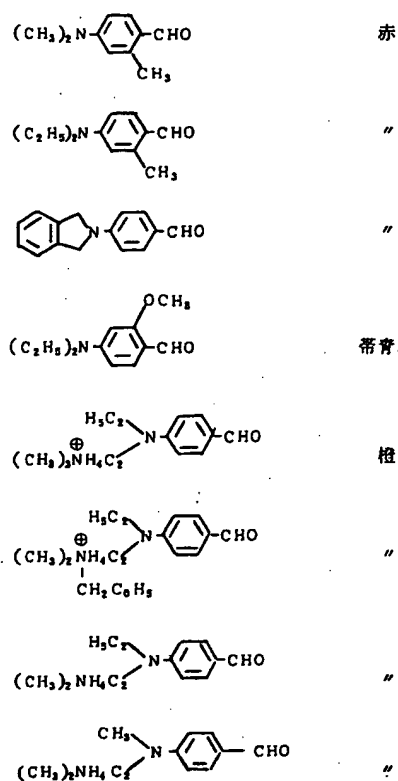


の化合物9部を、30%酢酸30部中で3時間還流下に加熱する。冷却したのち吸引ろ過し、乾燥すると、水溶性の良好な赤色の染料粉末が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし亜硫酸セルロースを赤色色調に染色する。廃水はわずかに着色しているにすぎない。

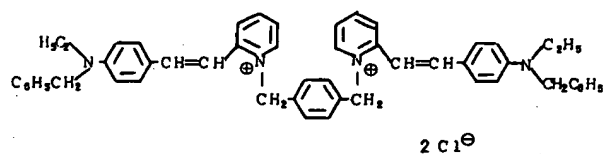
使用したメチレン活性化化合物は、次のようにして製造される。 $p$ -キシレンクロリド87.5部及びアビコリン93部をエチレングリコールモノメチルエーテル500部中で徐々に加

同様の操作により、次表に示すアルデヒドと反応させると、対応する染料が得られる。

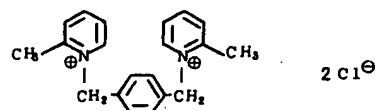
アルデヒド	色調
	帯赤黄
	"
	赤
	橙褐
	赤
	橙褐



実施例 3



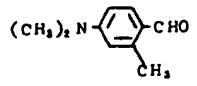
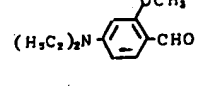
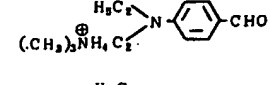
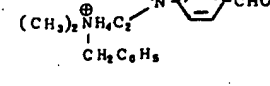
次式

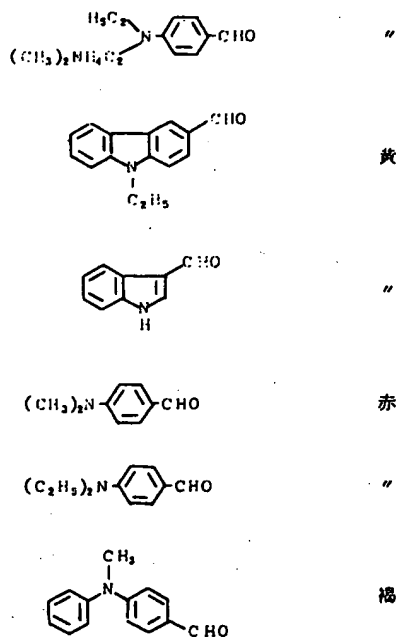


の化合物 9 部及び N-エチル-N-ベンジル-p-アミノベンズアルデヒド 12 部を、エチレ

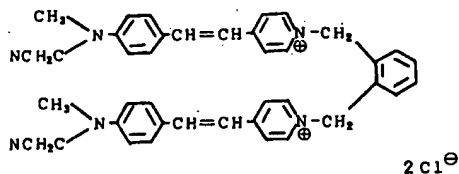
ングリコールモノメチルエーテル 2.1 部中でピペリジン 0.5 部を添加して 2 時間煮沸し、液状染料を分別する。この染料は紙を橙色色調に染色する。使用した四級塩は、実施例 1 と同様にして p-キシリレンクロリド及び α-ピコリンから製造される。

次表に示すアルデヒドを用いて反応させ、そして縮合生成物を用いて紙を染色すると、表中に示す色調が得られる。

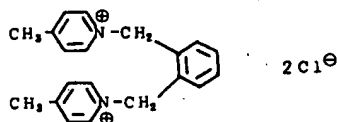
アルデヒド	色調
	橙褐
	褐
	橙
	"



実施例 4



次式



の四級塩 9 部及び N-メチル-N-シアンメチル-p-アミノベンズアルデヒド 16.2 部をエタノールに溶解し、そしてビベリジン 0.5 部を添加したのち 2 時間煮沸する。アセトンで希釈し、吸引ろ過して乾燥したのち、融点 110~112℃ (分解) の染料 2.5 部が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし亜硫酸セルロースを橙色に染色する。廃水はわずかに着色しているにすぎない。

する。冷却したのち析出した沈殿を吸引ろ過し、メタノールで洗浄して乾燥すると、染料 2.0 部が得られる。この染料は紙を橙色に染色する。

四級塩は次のようにして製造される。α-ピコリン 3.7 部及び 1,4-ジブロムブタン 4.3 部をエチレングリコールモノメチルエーテル 10.0 部中で 5 時間還流加熱する。冷却したのちアセトンで希釈し、吸引ろ過すると、融点 254~256℃ の水溶性物質 6.4 部が得られる。

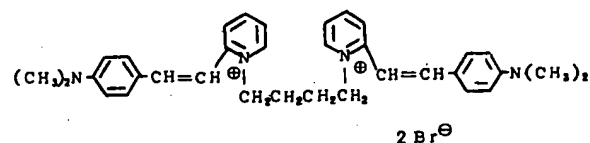
次表に、他のアルデヒドを用いた場合に得られる染料の色調を示す。

アルデヒド	色調
	橙
	黄
	"

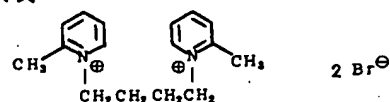
メチレン活性成分は、等モル量の α-ピコリン、ビベリジン及び α-ピコリンをメチレングリコール中で反応させることにより得られる。融点 245℃ (分解)、収率 70%、塩素分析：計算値 19.6%、実測値 19%。

実施例 1 又は実施例 3 からのアルデヒドを用いると、同様の性質を有する紙用染料が得られる。

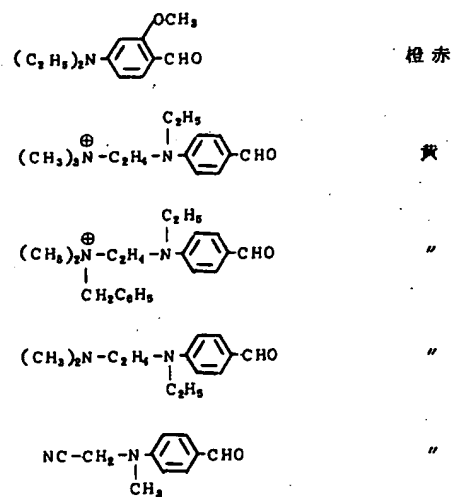
実施例 5



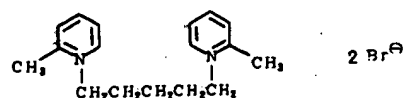
α-ピコリン 1.5 部及び次式



の四級塩 2.0.1 部を、エチルグリコール 5.0 部中でビベリジン触媒の存在下に 1 時間還流加熱



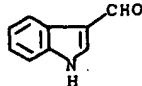
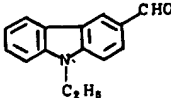
下記の四級塩を用いる場合にも、同様の使用技術上の性質を有する染料が得られる。

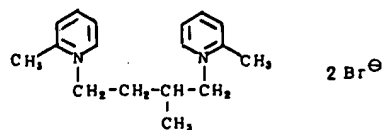


及び

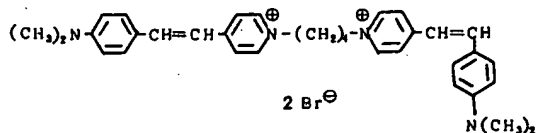


次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

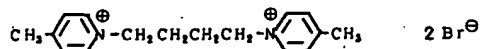
アルデヒド	色調
$(C_2H_5)_2N-C_6H_4-CHO$	赤
$H_3C_2-N(C_2H_5)-C_6H_4-CHO$	赤褐
	黄
	帯赤黄
$(H_3C_2)_2N-C_6H_3(OCH_3)-CHO$	帯青赤
$(CH_3)_3N^+-C_2H_4-N(C_2H_5)-C_6H_4-CHO$	橙



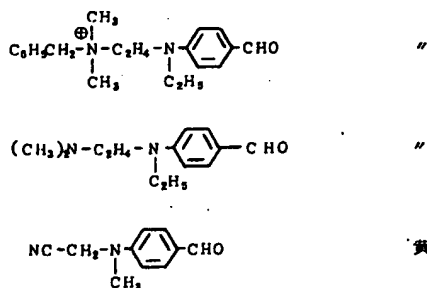
## 実施例 6



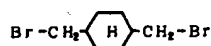
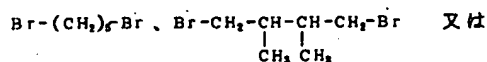
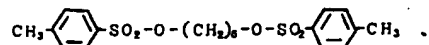
## 次式



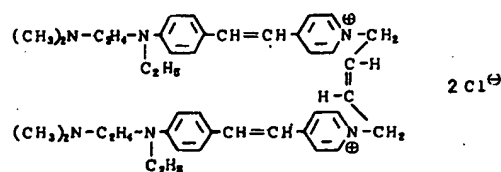
のメチレン活性化合物 20 部及び p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 15 部を、ピペリジンを添加してエチレングリコール 50 部中で 5 分間還流加熱する。冷却したのを吸引ろ過すると、融点 297~299℃ の染料 20 部が得られる。この染料は、紙を良好な廃水値で赤色色調に実質染色する。



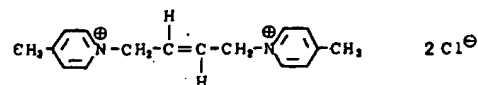
r-ピコリンの四級化のために下記の化合物を用いる場合にも、同様の性質を有する染料が得られる。



## 実施例 7

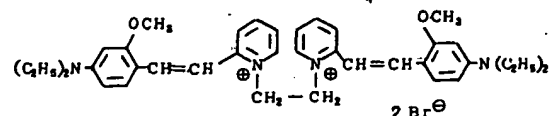


## 次式

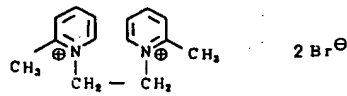


の化合物 7.8 部及び N-エチル-N-β-ジメチルアミノエチル-p-アミノベンズアルデヒド 11 部を、エタノール 50 部中でピペリジン 1 部を添加して 3 時間還流加熱し、液状染料を分別する。この染料は紙を赤色に染色する。

## 実施例 8



2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 20.7部、次式



の四級塩 18.7部及びエチルグリコール 40部を、ピペリジン 2部の存在下に短時間還流加熱する。冷却し、そしてアセトンと共に摩砕することにより染料を精製すると、融点 295℃(分解)の染料 14部が得られる。紙上の染色は帯青赤色である。

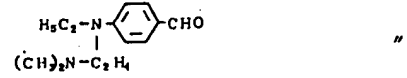
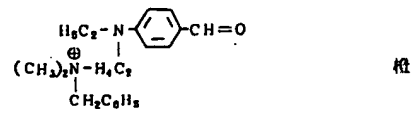
次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

アルデヒド	色調
	黄
	帯赤黄

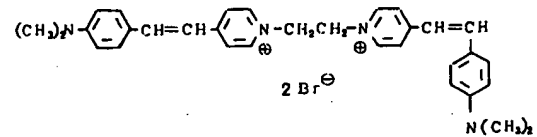
吸引し、アルコールで洗浄して乾燥すると、染料 15部が得られる。紙上の色調は帯青赤色である。

同様に示すアルデヒドも用いられる。

アルデヒド	色調
	帯青赤
	赤
	褐
	帯赤黄
	橙



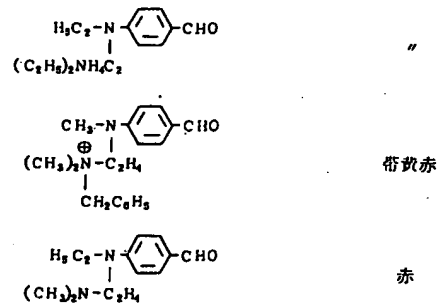
#### 実施例 9



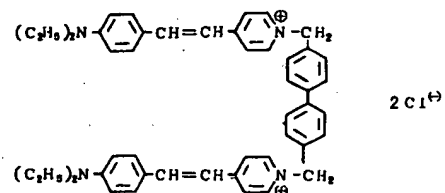
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 15部及び次式



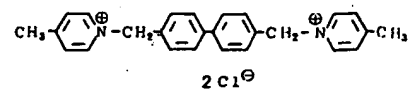
の化合物 18.7部を、エチレングリコール 40部中でピペリジン 2部と共に 1時間煮沸する。



#### 実施例 10



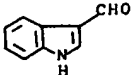
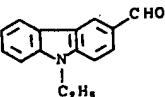
次式



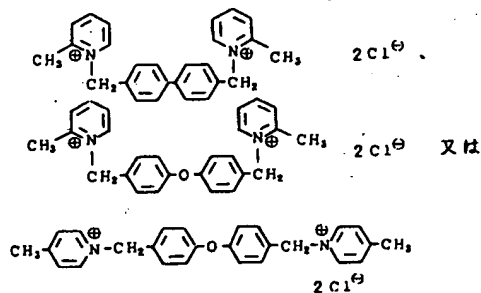
の四級塩 11 部及び p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 9 部を エタノール 50 部中で、ピペリジン 1 部を添加したのち 3 時間還流加熱する。アセトン 500 部中に注入し、吸引ろ過すると、融点 230 ~ 232 °C の染料 13 部が得られる。この染料は木質含有亜硫酸パルプ及びさらし亜硫酸パルプを赤色に染色し、両方の材料に定量的に染着する。

使用した四級塩は次のようにして製造される。4,4'-ビスクロルメチルピフェニル 12.6 部及び p-ピコリン 9.3 部を、エチレングリコールモノメチルエーテル 200 部中で徐々に 80 ~ 90 °C に加熱する。その際温度は迅速に上昇するので、熱を除去せねばならない。発熱反応の終了後、さらに 2 時間還流加熱し、冷却し、そしてアセトン 1500 部で希釈する。吸引ろ過してアセトンで洗浄すると、融点 306 ~ 308 °C の染料 12.6 部が得られる。

同様に示すアルデヒドと反応させると、類似の染料が得られる。

アルデヒド	色調
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	赤
$\text{NCCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	黄褐
	黄
	黄褐

実施例 2 からのアルデヒドと下記の四級塩とから、同様に良好な直接染料が得られる。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**